

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATE ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-333328
(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
B32B 7/02
B32B 27/36
G03F 7/09
G03F 7/11
H05K 3/06

(21)Application number : 09-138093
(22)Date of filing : 28.05.1997

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(72)Inventor : KUSHIDA MASATAKA
MINAMI YOSHITAKA

(54) PHOTSENSITIVE FILM AND ROLL-TYPE PRODUCT USING THAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent slipping in a roll-type product and to prevent edge fusion by controlling the coefft. of sliding friction on the surface of a protective film not in contact with a photosensitive resin layer and by controlling the film thickness of the protective film to each specified range.

SOLUTION: This photosensitive film consists of a supporting film, a photosensitive resin layer and a protective film. The coefft. of sliding friction (tan θ) on the surface of the protective film not in contact with the photosensitive resin layer is controlled to 0.6 to 1.5, and the protective film is formed to 15 to 40 μm thickness. The supporting film is preferably a polyethylene terephthalate film. As for the photosensitive resin to form the photosensitive resin layer, the resin containing a binder polymer, a photopolymerization initiator and a photopolymerizable vinyl compound as the essential components can be used. As for the binder polymer, copolymers of alkylesters of (meth)acrylic acids or copolymers of alkylesters of (meth)acrylic acids and vinyl monomers which are copolymerizable with the esters can be used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3208350
[Date of registration] 06.07.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-333328

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 1 2	G 0 3 F 7/004 5 1 2
B 3 2 B 7/02		B 3 2 B 7/02
27/36		27/36
G 0 3 F 7/09	5 0 1	G 0 3 F 7/09 5 0 1
7/11	5 0 1	7/11 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-138093

(22) 出願日 平成9年(1997)5月28日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 柳田 昌孝

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 南 好隆

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 感光性フィルム及びこれを用いたロール状物

(57) 【要約】

【課題】 ロール状物の巻きずれ防止及びエッジフュージョンの発生防止を可能とする感光性フィルム及びこれを用いたロール状物を提供する。

【解決手段】 (a) 支持フィルム、(b) 感光性樹脂層及び(c) 保護フィルムの順に積層された感光性フィルムにおいて、(c) 保護フィルムの(b) 感光性樹脂層と接触しない面の滑り摩擦係数($\tan \theta$)を0.6~1.5、(c) 保護フィルムの厚みを15~40 μm とした感光性フィルム及びこれをロール状に巻いたロール状物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 支持フィルム、(b) 感光性樹脂層及び(c) 保護フィルムの順に積層された感光性フィルムにおいて、(c) 保護フィルムの(b) 感光性樹脂層と接触しない面の滑り摩擦係数($\tan \theta$)を0.6～1.5、(c) 保護フィルムの厚みを15～40 μm としたことを特徴とする感光性フィルム。

【請求項2】 (a) 支持フィルムがポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項1記載の感光性フィルム。

【請求項3】 (c) 保護フィルムがポリエチレンフィルムである請求項1又は2記載の感光性フィルム。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の感光性フィルムをロール状に巻いたロール状物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性フィルム、詳しくは、ロール状物の巻きずれを防止すること及びエッジフュージョンの発生を防止することが出来る感光性フィルム及びこれを用いたロール状物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線板製造や、金属精密加工の分野で、微細な回路を形成するには感光性フィルムを用いる方法が行われてきた。即ち、基材に感光性フィルムをラミネートし、ネガフィルム(パターンマスク)を通じて露光後現像し、場合によってはめっきを行い、その後エッチング、レジストはく離等を行う方法である。

【0003】感光性フィルムは支持フィルム、感光性樹脂層、保護フィルムの3層から成り、使用方法としては、まず保護フィルムをはく離した後、感光性樹脂層が基材に直接触れるよう圧着(ラミネート)し、支持フィルム上にパターンニングされたネガフィルムを密着し、活性光線(紫外線を用いることが多い)を照射(露光)し、次いで支持フィルムを剥離し、有機溶剤又はアルカリ水溶液を噴霧し不要部分を除去することでレジストパターンを形成(現像)し、その後塩化第二銅水溶液などを用いてエッチングする方法が一般的である。特に、環境問題などの面から、現像液としてはアルカリ水溶液を用いるものが求められている。

【0004】通常感光性フィルムは使用者、例えばプリント配線板製造業者が取り扱いやすい様にロール状に巻き取られている。しかしながら、このロール状物を縦置きに保管した場合、タケノコ状の巻きずれが発生し使用困難となる。ロール状物の巻きずれを防止するには感光性フィルムをロール状に巻き取る作業時に、巻き取りテンションを高く設定しなければならず、その結果ロール端部から感光性樹脂層のしみ出し(エッチングフュージョン)が起り、問題となる。このエッチングフュージョンの防止方法としては、特公昭53-19403号

公報に示されるロール端面を光硬化させる方法があるが、端面硬化処理は従来の作業に比較し、工数増となる。また端面硬化部は現像処理において現像残りとなる。また、感光性フィルムのカッティング時に飛び散り、異物の原因となる等の不具合が発生する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決し、ロール状物の巻きずれ防止及びエッジフュージョンの発生防止を可能とする感光性フィルム及びこれを用いたロール状物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 支持フィルム、(b) 感光性樹脂層及び(c) 保護フィルムの順に積層された感光性フィルムにおいて、(c) 保護フィルムの(b) 感光性樹脂層と接触しない面の滑り摩擦係数($\tan \theta$)を0.6～1.5、(c) 保護フィルムの厚みを15～40 μm としたことを特徴とする感光性フィルム及び前記感光性フィルムをロール状に巻いたロール状物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における(c) 保護フィルムは、滑りにくいことは勿論のこと、滑り性を表す滑り摩擦係数($\tan \theta$)が0.6～1.5の範囲にある必要がある。滑り摩擦係数とは、滑り性を表す値であり、数値が大きくなる程滑りにくくなり、傾斜法(静摩擦法)により、例えば次のようにして測定できる。

【前処理】23 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 、50 \pm 5%RH中に24時間以上放置

【測定方法】ガラス板(200mm \times 300mm)に試験片(ポリエチレンフィルム)を貼り付ける。滑り片(40mm \times 20mm \times 2.6mm、重量 25gf)にも試験片(ポリエチレンフィルム)を貼り付ける。試験片を貼り付けた滑り片を傾き0 $^{\circ}$ の試験片付きのガラス板に載せ、ガラス板の角度を徐々に大きくし、滑り片が移動しはじめた角度($\tan \theta$)を求め、滑り摩擦係数とする。試験数はn=5とする。

【0008】滑り摩擦係数が0.6未満の保護フィルムは滑りやすく、ロール状物にはタケノコ状の巻きずれが発生する。滑り摩擦係数が1.5を超える保護フィルムは、感光性フィルムをロール状物とする際の巻き取り作業が困難となる。滑り摩擦係数が0.6～1.5の保護フィルムとしては、例えばタマポリ社製保護フィルムN-51P等のポリエチレンフィルムが挙げられる。滑り摩擦係数のより好ましい範囲は0.7～1.0である。

【0009】従来用いられていたポリエチレンフィルムの滑り摩擦係数は0.2以上、0.6未満であり、これらのポリエチレンフィルムを用いた場合は感光性フィルムをロールに巻き取る作業時に巻き取りテンションを高く設定しなければならず、その結果ロール端部から感光性樹脂層のしみ出しが発生し問題となっていた。本発明

では、滑り摩擦係数が大きいポリエチレンフィルムを採用したことによりこの問題点を解決した。

【0010】また、保護フィルムの膜厚は、15~40 μm の範囲であることが必要である。膜厚が40 μm を超えるとコストアップとなり、また通常保護フィルムはラミネート前にはがされて廃棄されるものであることから、産業廃棄物低減の観点からも好ましくない。また、膜厚が15 μm 未満では、フィルムが柔軟となり取り扱いが不便となる。

【0011】本発明の感光性フィルムの(a)支持フィルムは、価格、柔軟性、強度、硬度の面から、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。また、その厚みは、10~30 μm であることが好ましく、10 μm 未満では物理的強度が弱く、破れやすくなる等の欠点を有する。また、30 μm を超えると解像度の低下、コストアップとなる等の欠点を有する。

【0012】本発明の感光性フィルムの(b)感光性樹脂層を形成する感光性樹脂としては、公知のものを用いることができ、通常、バインダーポリマー、光重合開始剤及び光重合可能なビニル化合物を必須成分として含む。バインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル〔(メタ)アクリル酸とはメタクリル酸及びアクリル酸を意味する。以下同じ〕の共重合体や、(メタ)アクリル酸のアルキルエステルとこれらと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。

【0013】(メタ)アクリル酸のアルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合しうるビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。これらの共重合体は単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0014】(b)感光性樹脂層をアルカリ現像型とする場合は、通常、(メタ)アクリル酸と上記のアルキルエステル、ビニルモノマーを共重合させたバインダーポリマーを用いばよい。

【0015】光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ

-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(*m*-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0016】光重合可能なビニル化合物としては、例えばウレタンアクリレートビスコート#831(大阪有機化学工業社製商品名)、ポリエーテル型ウレタンアクリレートBTG-A(共栄社油脂化学工業社製商品名)、ポリエステル型ウレタンアクリレートD-200A(共栄社油脂化学工業社製商品名)、ウレタンアクリレートフォトマー6008(サンノブコ社製商品名)、ウレタンジアリレートケムリンク9503(サートマ社製商品名)等のウレタン(メタ)アクリレートやトリメチロールプロパンエトキシアクリレート(SR-454, サートマ社製商品名)、トリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレート(R-924, 日本化薬社製商品名)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等のビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエ

ーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリレート等のグリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、無水フタル酸等の多価カルボン酸と β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物とのエステル化物、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステルなどが挙げられる。

【0017】また、(b)感光性樹脂層には、必要に応じて可塑剤、染料、顔料、イメージング剤、充填剤、密着性付与剤、安定剤などを配合することができる。またその厚みは用途により異なるが、乾燥後の厚みで10～100 μ m程度であることが好ましい。

【0018】本発明の感光性フィルム及びこれを用いたロール状物は、通常、(1)保護フィルムをはがしながら、基材上に感光性樹脂層が密着するよう熱、圧力等をかけながらラミネートし、(2)支持フィルムの上にネガフィルムを載置し、ネガフィルムを介して露光し、(3)支持フィルムをはがした後、現像により画像(レジストパターン)を形成する方法で用いられる。

【0019】(1)のラミネート工程は、一般にホットロールと呼ばれる加熱可能なロール又はヒートシューと呼ばれる加熱用ジャケットとラミネートロールと呼ばれるロールにより、感光性樹脂層を加熱し軟化しながら行う。

【0020】(2)の露光工程は、一般に専用の露光機があり、接触又は非接触型のものを用いて行う。ランプとしては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ灯等の紫外線を有効に放射するものを用いることができる。

【0021】(3)の現像方法は、ディップ法、スプレー法などがあげられ、高解像度化には高圧スプレー法が最適である。現像液は、溶剤現像型とアルカリ現像型で大きく異なり、溶剤現像型では1,1,1-トリクロロエタン、アルカリ現像型では、1重量%の炭酸ナトリウムを用いるのが一般的である。

【0022】画像形成後の処理は、エッチング、めっきなどの工程が挙げられるが、これらは必要に応じ周知の方法で行えば良い。

【0023】本発明の感光性フィルムをロール状に巻いたロール状物は、上記で得られた感光性フィルムをコア(巻芯)に1～50kgf/mのテンションで巻き取ることにより得られる。この際の巻き取りテンションが15kgf/m程度と小さくても、ロール状物は長期間縦置き保管してもタケノコ状の巻きずれが発生しない。

【0024】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

10 【0025】実施例1～3及び比較例1～3

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体(重量比25/50/5/20、重量平均分子量8万)の40重量%メチルセロソルブ/トルエン(重量比6/4)溶液100g(固形分40g)、メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/スチレン共重合体(重量比30/30/30/10、重量平均分子量4万)の50重量%メチルセロソルブ/トルエン(重量比8/2)溶液40g(固形分20g)、トリブロモメチルフェニルスルホン1.0g、ロイコクリスタルバイオレット1g、マラカイトグリーン0.05g、メチルエチルケトン10g、トルエン10g、メタノール3g、ベンゾフェノン4.5g及びN,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン0.2gを配合し溶液を得た。

【0026】次いで、この感光性樹脂組成物の溶液を20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム

((a)支持フィルム)上に均一に塗布乾燥し、(b)感光性樹脂層を形成した後、表1に示す滑り摩擦係数を有するポリエチレンフィルムA～E((c)保護フィルム、Aはタマポリ社からポリエチレンフィルムN-51Pとして市販されている。)を貼り合わせ感光性フィルムを得た。感光性樹脂層の乾燥後の膜厚は、40 μ mであった。上記により得られた感光フィルムを直径84.2mmのコア(巻芯)に150m長さとなる様にロール状に巻き取った。このロール状物を3日間縦置きに保管し、タケノコ状の巻きずれを測定した。また、23℃、60%の条件下で4カ月間保管し、エッジフュージョンの発生も測定した。結果を表1に示す。

40 【0027】

【表1】

	保護フ ィル ムの 種類	保護フ ィル ムの厚 み (μm)	滑り摩 擦係 数 ($\tan \theta$)	巻き取 り テンシ ョン (kgf/m)	タケノ コ 状のず れ 有無	巻き取 り 性	エッジ フ ュー ジョン 発生
実施例1	A	28	1.0	15	無	○	無
実施例2	B	28	1.4	15	無	○	無
実施例3	C	28	0.7	15	無	○	無
比較例1	D	28	0.4	15	有	○	無
比較例2	D	28	0.4	40	無	○	有
比較例3	E	28	1.8	15	無	×	無

【0028】

【発明の効果】本発明の感光性フィルム及びこれを用い*

*たロール状物は、タケノコ状の巻きずれ性、エッジフ
ュージョンの発生防止に優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H05K 3/06

識別記号

F1

H05K 3/06

J